

- [1] [美] R. 泽仑著, 黄 昀等译, 非晶态固体物理学, 北京大学出版社, (1988), 83.
- [2] 方俊鑫, 陆 栋主编, 固体物理学(上册), 上海科学技术出版社, (1980), 8.
- [3] [苏] B. И. 克拉辛著, 毛钰凡, 等译, 磁化水, 计诚出版社, (1982), 4.
- [4] 李德新, 磁能应用技术, No.3 (1990), 9.

高分辨 X 射线双晶衍射技术在半导体薄膜材料研究中的应用¹⁾

麦 振 洪

(中国科学院物理研究所, 北京 100080)

本文介绍了 X 射线双晶衍射技术的原理和对半导体外延膜的检测; 对普遍关心的衬底与外延膜的点阵失配、膜厚和成分及其变化的测定、衬底和外延膜完美性的检测以及超晶格结构和非常薄的外延膜的评价等作了扼要的综述。

半导体多层外延膜和超晶格材料的研究是近 20 多年来材料科学最活跃的前沿领域之一。人们最关心的问题之一是这些外延生长的晶体薄层的实际情况, 例如外延层相对衬底, 层与层之间点阵与成分的失配, 层的晶格完美性, 层的厚度、成分, 应力和缺陷密度, 界面的状态和结构等。这些参数都直接影响材料的物理性能, 是“能带工程”的中心内容之一。同时, 随着材料、器件尺寸的缩小, 缺陷的影响越来越重要。

由于 X 射线双晶衍射和 X 射线形貌技术具有直观、高分辨、非破坏检测等特点, 从 60 年代开始广泛地应用于近完美晶体缺陷的研究。近年来越来越受到半导体材料和器件研究及生产部门的重视。本文扼要地综述了高分辨 X 射线双晶衍射技术的原理、所能提供的外延膜的信息以及最新发展。

一、双晶衍射技术

为了研究晶体材料的完美性, 人们早就应用 X 射线衍射技术对外延膜进行分析。但是, 由于单晶衍射反射峰宽受人射束发散度的限制, 一般来说, 所测量的点阵失配极限为 5×10^{-4} 。为了研究晶体中 10^{-6} 或更小的应力, 或

点阵失配, 就要应用双晶衍射技术。

双晶衍射原理如图 1 所示, 从光源 S 发出的 X 射线经准直后入射到高度完美的参考晶体 A 上, 经晶体 A 反射, X 射线的单色性和发散度都得到改善, 然后入射到样品 B 上。如果在 P 的位置放置照相底片, 即可得到样品的双晶形貌图, 获得样品表层缺陷的信息。如果样品 B 绕垂直于入射平面的轴转动, 就可获得样品反射强度随角度的变化, 即摇摆曲线。根据实验的不同要求, 参考晶体 A 和样品 B 有不同的排列^[1]。根据 X 射线衍射动力学理论可知^[2]完美晶体反射峰宽只有几秒, 故样品内存在微小的应力、晶格失配或取向差等都将影响双晶摇摆曲线的形状和半峰宽。对完美的 III-V 族半导体化合物, 采用 $\text{CuK}\alpha_1$ 辐射, (004) 衍射, 其双晶摇摆曲线半峰宽约 $10''$, 相应于点阵失配为 50 ppm。值得提出的是, 所得的摇摆曲线是参考晶体和样品两者摇摆曲线的卷积, 因此选用高度完美的参考晶体是很重要的。同时, 参考晶体与样品的衍射面间距要尽量接近。摇摆曲线反射峰的半峰宽是衡量样品完美性的参量, 为了获得固有窄的摇摆曲线, 实验操作要非常细心。例如, 如果样品与参考晶体的衍射矢量

1) 国家自然科学基金资助项目。

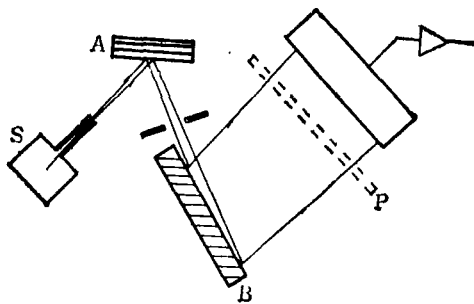


图1 X射线双晶衍射示意图

有一夹角,反射峰将被宽化,这将大大影响测量的精度和灵敏度。

二、半导体外延膜的检测

目前,双晶衍射技术广泛应用于化合物半导体异质外延膜的研究。这些材料制造的器件有着重要的用途。例如电光器件,为了设计的能级满足特定的光发射频率的需要,必须严格控制成分和膜厚。对三元合金化合物,能级与点阵参数同时变化,但对四元合金化合物,能级与点阵参数可以分别调整。若衬底与膜的点阵参数失配很大,则将导致失配位错的产生,这对其寿命是不利的。要求严格控制其成分变化小于0.1%,点阵失配小于100 ppm。

对双晶衍射摇摆曲线的分析方法已有不少综述^[3,4]。从双晶摇摆曲线分析,可以获得以下信息:

(1) 从峰之间的分离角度可得到点阵失配,进而得到成分变化^[4];

(2) 当样品绕衬底的衍射矢量转动时,从峰的分离角度变化可得外延膜与衬底的取向差^[5];

(3) 从积分强度比^[6]和干涉条纹振荡周期^[7]可得膜厚;

(4) 从一系列不对称反射研究有效失配,可得到点阵相干性^[8];

(5) 从摇摆曲线变宽作为入射束直径的函数或者样品扫描时,峰的位置变化,可得到晶片的弯曲度^[9];

(6) 从摇摆曲线反射峰的半峰宽可得到衬底和膜的完美性^[10];

(7) 从计算机拟合实验的摇摆曲线可得到膜厚和成分随深度的变化^[11];

下面我们就若干广泛感兴趣的问题进行扼要的讨论。

1. 点阵失配和成分

最简单的外延结构是均匀单层结构,即在衬底上只外延生长一层薄膜,例如在GaAs衬底上外延生长一层Ga_{1-x}Al_xAs形成单异质结。均匀单层异质结构所对应的双晶摇摆曲线比较简单。图2是典型的InGaAsP/InP均匀单层结构的双晶摇摆曲线,它只包含两个反射峰,分别对应于衬底和外延膜的反射,从两峰的相对位置,可判断其点阵是正失配还是负失配。对于这种类型的简单结构,可以用X射线衍射运动学理论直接求解。从两峰的分离角度可得到有效点阵失配:

$$M^* = \frac{\Delta d}{d} = -\text{ctg}\theta_B \cdot \Delta\theta, \quad (1)$$

其中 θ_B 为Bragg角, $\Delta\theta$ 是摇摆曲线两峰的分离角。这测量对精确的倾斜调节是不灵敏的。如果外延层是完美的,而且膜与衬底点阵是相干的,有效点阵失配 M^* 异于衬底和膜的体材料的点阵失配 M 。为了匹配平行于界面的点阵参数,外延层就要受到张应力或压应力。这时,畸变使垂直的点阵参数为^[11]

$$M^* = M(1 + \nu)/(1 - \nu), \quad (2)$$

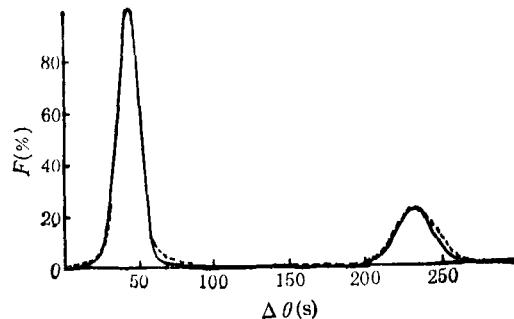


图2 GaInAsP (0.3 μm)/InP 双晶摇摆曲线 [(004) 反射, CuK_{α1} 辐射]

— 实验值, 计算值; θ 为反射率

其中 ν 是泊松比。Chu^[9] 等人计算了界面失配位错密度对不完美外延层测量的有效点阵失配的影响。对一元单晶或二元化合物的体材料点阵常数可查有关的物理常数资料。对三元半导体异质膜，可认为点阵参数与其组分有线性关系。应用 Vegard 定律，就可从失配参数计算出组分。例如化合物 $A_xB_{1-x}C$ 的点阵常数为

$$a_0 = xa_{AC} + (1-x)a_{BC} = a_{BC} + (a_{AC} - a_{BC})x. \quad (3)$$

对四元材料比较复杂，化合物 $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$ 的点阵常数为

$$a_0 = xy a_{AC} + x(1-y)a_{AD} + (1-x)ya_{BC} + (1-x)(1-y)a_{BD}, \quad (4)$$

其中 a_{ij} ($i, j = A, B, C, D$) 为二元化合物的点阵常数。要计算其成分，必须有其他信息。例如，对 $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}/GaAs$ 多层膜，经验指出，光荧光谱测出的能带宽度只是 y 的函数。这样结合光荧光谱和双晶摇摆曲线的分析，就可给出组分的评价。

不对称衍射提供的是平行于样品表面的点阵参数的信息。假定衍射面与样品表面夹角为 α ，那么 X 射线入射角可能是 $\theta_B + \alpha$ 或 $\theta_B - \alpha$ 。如果衬底和外延膜的衍射面之间取向差为 $\Delta\alpha$ ，那么摇摆曲线中衬底峰和膜峰的分量为 $\Delta\theta_B + \Delta\alpha$ 或 $\Delta\theta_B - \Delta\alpha$ 其中 $\Delta\theta_B$ 是衬底和外延膜衍射角之差。测量掠入射和掠出射摇摆曲线两峰的分量 $\Delta\theta_1$ 和 $\Delta\theta_2$ ，我们有

$$\Delta\theta_B = (\Delta\theta_1 + \Delta\theta_2)/2, \quad (5)$$

$$\Delta\alpha = (\Delta\theta_1 - \Delta\theta_2)/2.$$

假设外延膜为四方畸变，其点阵参数为 a 和 c ，有关系式

$$\cos(\alpha + \Delta\alpha) = [(c^2(h^2 + k^2)/a^2l^2) + 1]^{-1/2} \quad (6a)$$

$$\sin(\theta_B - \Delta\theta_B) = [h^2 + k^2 + (a^2l^2/c^2)]^{1/2}/2a \quad (6b)$$

各向异性弹性情况可参阅文献[4]。

值得提出，双晶衍射提供一种精确测定表面取向的方法。假设样品表面偏离真实的(001)面为 ϕ ，那么，当样品绕表面法线转动时，在两个不同的角度位置衬底将产生反射，这两个位

置对应最大的角度差为 2ϕ (注意，作此测量时衍射几何一定要调准，即参考晶体与样品的衍射面相互平行)。类似的情况，如果外延膜与衬底有取向差，旋转样品将移动衬底峰和膜峰。

必须提醒，当外延膜厚度小于 $0.5 \mu\text{m}$ 时，由于干涉效应，对给定的点阵失配，膜峰的最大位置将明显地随膜厚减少而移动。因此，应用简单的 Bragg 方程微分形式来确定 M^* 要特别小心。

2. 膜厚的测定

对单层膜，膜厚可从衬底峰和外延膜峰的相对高度来决定。然而，比较其积分面积是更可取的，因为它不受样品倾斜的影响。

图3是不同膜厚的 $In_{0.52}Ga_{0.48}As/InP$ 单层膜(004)衍射的双晶摇摆曲线，外延层的厚度为 $0.1-2 \mu\text{m}$ ，样品表面为(001)。对 $Ga_{1-x}In_xAs/InP$ 体系，当 $x = 0.532$ 时，外延层的点阵参数 d_f 与衬底的点阵参数 d_s 相等，两者完全匹配。当 $x = 0.52$ 时， $d_f < d_s$ ，失配为 -810 ppm ，因此外延层反射峰在衬底峰的右边。从

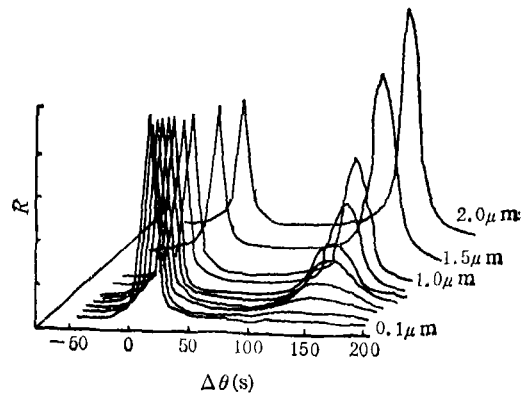


图3 不同厚度的均匀单层 $In_{0.52}Ga_{0.48}As/InP$ 双晶衍射摇摆曲线
R 为相对强度

图3可看到，随着层厚的增加，衬底峰强度逐渐减小，而外延膜峰强度逐渐增加。当层厚大于 $1 \mu\text{m}$ 时，其强度甚至大于衬底峰强度。当层厚小于 $0.5 \mu\text{m}$ 时，随层厚减少，外延层衍射峰强度减小并向衬底峰靠近。因此，当层厚 $\leq 0.5 \mu\text{m}$ 时，由于膜峰的位移，如果简单地采

用 X 射线衍射运动学理论, 根据测得的峰间距离, 利用微分 Bragg 定律, 扣除四方畸变影响所导出的成分将比实际成分小。因此, 必须采用 X 射线衍射动力学理论进行分析。

作出外延层反射峰半峰宽 W 随层厚 z 的变化, 可看到 $W \sim z$ 曲线近似为双曲线, 其经验公式为

$$W = K/z^2 \quad (7)$$

对高质量的均匀单层结构, $W \sim z$ 曲线可以用来测量外延层的厚度。

对比较薄的膜, 在膜峰的两侧可观察到干涉振荡, 其干涉振荡周期 T 与膜厚 z 的关系:

$$T = \frac{\lambda \sin(\theta_B + \alpha)}{\sin 2\theta_B} \quad (8)$$

图 4 是 GaAs (0.25 μm)/Al_{0.15}Ga_{0.85}As (2.5 μm)/Al_{0.25}Ga_{0.75}As (2.5 μm)/GaAs 的计算机模拟摇摆曲线。可以看到, 主峰两侧有干涉条纹, 而且高角度区的干涉峰由两组干涉条纹组成, 其各自条纹间距均为 10'', 两组条纹之间的角度差为 5'', 可以认为, 它们是来自样品的第一层与第二层和第二层与衬底之间的干涉。

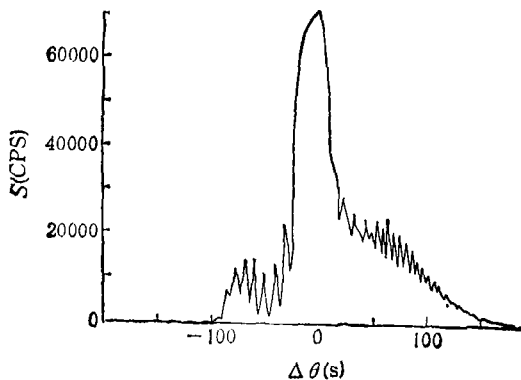


图 4 计算机模拟摇摆曲线

第一晶体 Si(333), 波长 $\lambda = 1.4 \text{ \AA}$, 样品 GaAs (224) 衍射; S 为强度

ABA 结构是在两层厚度和成分相同的限制层 A 中间夹一层成分不同的活性层 B。这类结构的双晶摇摆曲线由三个峰组成, 分别对应于衬底峰、A 层峰和 B 层峰。由于 B 层的存在, 从上下 A 层反射的 X 射线将产生一个位相差, 从而相互干涉。表现在摇摆曲线上是引起 A 峰

的劈裂或出现不对称的宽化拐肩。实验结果和理论计算表明, A 峰的精细结构对 B 层的成分和厚度的变化相当敏感^[2]。B 层厚度变化 50 \AA 将会引起 A 峰精细结构的明显变化。这一变化随着 B 层厚度的改变而周期性地重复出现, 其周期约为 400 \AA 。当 B 层的成分改变 50 ppm, A 峰将从右边出现不对称拐肩, 随 B 层成分的增加, A 峰不对称拐肩将逐渐上升, 然后劈裂, 最后向峰的另一侧转移。根据不对称拐肩在 A 峰的位置, 可以确定 B 层的成分或厚度的改变。

图 5 是 In_xGa_{1-x}As/InP 激光异质结构样品的双晶摇摆曲线和计算机模拟。可以看到, 由于 B 层的干涉效应, A 峰出现不对称劈裂, 表 1 给出了样品生长参数与模拟计算参数的比较。表明在生长过程中, 由于种种因素的影响, 名义的生长参数与真实生长参数是有差别的。

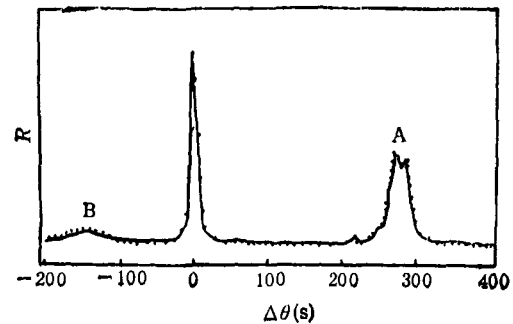


图 5 In_xGa_{1-x}As/InP ABA 样品双晶摇摆曲线 [CuK_α 辐射, (004) 衍射]

——计算值;实验值; R 为相对强度

表 1 名义生长参数与理论计算参数比较

	名义生长参数			理论计算参数		
	层厚 μm	成分 x	失配 ppm	层厚 μm	成分 x	失配 ppm
A ₁	1	0.5160	-1100	0.78	0.5160	-1100
B	0.25	0.5404	500	0.24	0.5403	591
A ₂	0.25	0.5160	-1100	0.213	0.5150	-1100

3. 成分和厚度的变化

为了研究样品沿表面成分的变化, 可在表面不同位置测量其双晶摇摆曲线, 即可得到成

分和点阵失配沿表面变化的信息^[13]。

我们在表面上任选四个不同位置作的摇摆曲线和计算机模拟。四个不同位置 B 层上的成分分别为 0.5354, 0.5355, 0.5536 和 0.5403, 相应点阵失配分别为 253, 260, 267 和 591 Ppm。

如果成分随深度变化, 双晶摇摆曲线将以特殊形式变宽。原则上从摇摆曲线可导出成分随深度的变化。对计算机模拟需要先假设一个成分变化模型, 然后应用 X 射线衍射理论计算。应该指出, X 射线衍射运动学理论不适用于薄膜的情况。

4. 衬底和膜的完美性和晶片弯曲度

双晶摇摆曲线衬度峰和膜峰的半峰宽给出了它们完美性的信息。众所周知, 位错会导致晶格畸变, 而使反射峰半峰宽变宽。但是, 当位错密度低于 $10^4/\text{cm}^2$ 且分布均匀时, III-V 族化合物半导体的强衍射峰将不引起明显的差别。应用短波长辐射和高次衍射, 可用于对硅中氧、碳的评价。对于小角界面, 密度高时会导致反射峰变宽; 密度低时, 会使反射峰劈裂, 而且随样品的不同位置明显地变化。

为了测定不同深度内膜的完美性, 可以测量不同衍射矢量的摇摆曲线, 测出其反射峰的半峰宽。由于不同的衍射矢量, X 射线穿透样品的深度不同, 从其半峰宽的差异可获得不同深度内膜的完美性的信息。表 2 给出 GaAs ($3 \mu\text{m}$)/Si 样品对不同衍射矢量的穿透深度和半峰宽。可以看到, 离样品表面越近, W' 越小, 也就是说, 越靠近样品表面, 膜越完美。 W' 是我们定义的一个表征外延层在不同深度内晶体相对完美程度的参数: $W' = W/Y$, 其中 W 为测出的半峰宽,

$$Y = \sqrt{\frac{|r_h|}{r_0}} / \sin 2\theta_B,$$

r_h 和 r_0 分别为衍射束和入射束的方向余弦。

在外延膜生长过程中, 由于点阵失配和热应力等因素的影响, 晶片会产生弯曲, 使样品不同部位的点阵面方向稍有差异, 从而使摇摆曲线反射峰变宽。其宽化取决于入射束的宽度, 应用小的准直管或参考晶体与样品之间放置一个

物理

表 2 GaAs/Si 不同衍射 W' 值的比较

衍射面 HKL	穿透深度 μm	半峰宽 s	W
224	1.18	504	107.55
224	2.78	531	181.35
224	4.17	540	235.40
113	0.74	549	83.93
113	2.34	603	176.42

狭缝, 能够减少弯曲的影响。如果采用扫描测量反射峰随样品位置的变化, 即可得到晶片的曲率变化分布^[14]。最近, 我们发展了计算机模拟程序, 可以评价样品弯曲度对摇摆曲线的影响, 从而可加深对样品真实参数的认识。

5. 超晶格结构的评价

大多数薄膜器件结构是量子阱或多量子阱结构。量子阱结构又称超晶格。它是在衬底上周期地交替外延生长两层不同类型的材料而得到的。多量子阱结构的生长类似超晶格的生长, 但它不具有周期性, 因而更为复杂。这种复杂结构的双晶摇摆曲线呈现零级峰和一系列超晶格卫星峰, 总结构的重复周期可从卫星峰的位置得到, 平均成分可从零级峰与衬底峰的分离得到。不管应用 X 射线衍射运动学理论还是动力学理论, 对摇摆曲线的模拟可得到独立层厚度、平均成分、周期变化、界面粗糙度等信息。但是值得注意, 超晶格摇摆曲线各反射峰与点阵常数的差异不再具有一一对应的关系, 它是超晶格各个参数的整体效果, 在解释和模拟摇摆曲线时必须十分小心。

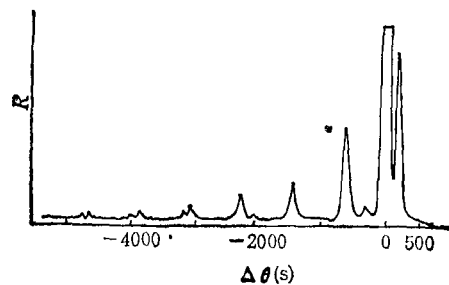


图 6 $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ 超晶格双晶衍射摇摆曲线
 R 为相对强度

图 6 是 $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x/\text{Si}$ 超晶格的双晶摇摆曲

线,其名义生长参数为 $x = 0.4$, 周期 $T = 20$, 两组元层厚比 $t_1/t_2 = 40/200$ 。从图 6 中可观察到一个零级峰和六个高次峰。经过计算机模拟,得到该样品为突变超晶格,前八层, $x = 0.35$, $t_1/t_2 = 41/195$; 后 12 层, $x = 0.37$, $t_1/t_2 = 40/203$ 。

6. 对非常薄的外延膜的评价

由于半导体外延膜和层结构日趋复杂,近几年很多研究集中在实验安排的发展上,使之能对很薄的外延膜和表面结构进行评价。随着膜厚的减小,膜的强度减小,峰宽增加,使膜峰的探测比较困难。采用高度不对称掠射反射,可使膜峰变锐和减小穿透深度而减小消光距离。从而可对 20 nm 以下的外延膜进行评价,对膜厚和界面粗糙度的测量精度可达到埃的量级^[15]。同步辐射源和掠射几何的应用,可以通过改变掠射角而改变表面探测的灵敏度。在刚偏离全反射角的极端入射条件下,由于折射率修正,使反射峰位移变大,以致可能对点阵匹配,但电子密度明显不同的衬底和外延膜,把它们各自的反射峰分开^[16]。

近年来,很多研究表明,多晶排列(如三晶、四晶)可给出更多的晶体完美性的信息,很适用于界面和表面粗糙度的研究以及非常薄的外延膜和多层膜的研究。多重反射分析器消除了波长色散的影响,提供具有小发散度和窄空间宽度的 X 射线束。应用 Parratt 理论,分析从很薄的外延膜观察到的 Kiesig 条纹已获得成功。

对单晶、多晶和非晶膜厚和界面粗糙度的测量达埃的量级。总之,高分辨 X 射线衍射技术结合计算机模拟摇摆曲线是评价半导体器件结构外延膜的有力工具^[17],已被广泛应用。随着半导体薄膜器件的发展,必将越来越受到重视。

作者对李超荣、欧阳吉庭和吴兰生等同志的帮助表示感谢。

- [1] 麦振洪,自然杂志,8(1985),173.
- [2] Z. G. Pinsker, *Dynamical Scattering of X-ray in Crystals*, Springer Berlin, (1978), 219.
- [3] B. M. Paine, *Mater. Res. Soc. Sympo. Proc.*, 80(1980), 39.
- [4] A. Segmuller, *Adv. X-Ray Anal.*, 20(1986), 353.
- [5] S. J. Miles et al, *Mater. Letters*, 7(1988), 239
- [6] I. C. Bassagnana and C. C. Tann, *J. Appl. Cryst.*, 22(1989), 269.
- [7] B. K. Tanner and M. A. G. Halliwell, *Semicond Sci. Technol.*, 3(1988), 967.
- [8] M. A. G. Halliwell et al., *Semicond. Sci. Technol.*, 4(1989), 10.
- [9] S. N. G. Chu et al., *J. Appl. Phys.*, 57(1985), 249.
- [10] H. Kim, Y. Kim et al., *J. Crystal Growth* 82(1988), 507.
- [11] P. F. Fewster, *J. Appl. Cryst.*, 21(1988), 124.
- [12] X. Chu and B. K. Tanner, *Appl. Phys. Lett.*, 40(1986), 1773; *Semicond. Sci. Technol.*, 2(1987), 765
- [13] M. A. G. Halliwell et al., *J. Crystal Growth* 65(1983), 672.
- [14] Chaorong Li, Zhenhong Mai et al., *J. Appl. Phys.*, 66(1989), 4767.
- [15] C. A. Lucas, *J. Appl. Phys.*, 68(1988), 1936.
- [16] U. Pietsch and W. Borchard, *J. Appl. Cryst.*, 20(1987), 8.
- [17] Mai Zhenhong et al., *Phys. Rev. B*, 41(1990), 9930.

热质说与早期热力学

刘方新 李宗民

(中国科学技术大学基础物理中心,合肥 230026)

热力学的建立与热力学两个定律的发现是和热质说紧密联系的。热质说错误地认为“热”是一种具有某些性质的流体。这一认识在早期实际上就被一些浅显的实验动摇了,因为这些

实验指出热可由做功产生,如伦福德(Rumford)的炮膛钻孔实验^[1]和戴维(Davy)的冰摩擦实验。后来,当焦耳用浆轮搅动水加热的实验精确地测定了热功当量 J 时,更在事实上否定